

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-79617

⑬ Int. Cl.⁸

C 08 F 299/04
2/48

識別記号

MRZ
MDL

庁内整理番号

7445-4J
8215-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)4月4日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 光硬化可能な組成物

⑯ 特 願 平1-214172

⑰ 出 願 平1(1989)8月22日

⑱ 発 明 者	滝 山 栄 一 郎	神奈川県鎌倉市西鎌倉4-12-4
⑲ 発 明 者	長 谷 川 淳	埼玉県熊谷市大字肥塚37-1
⑳ 出 願 人	昭和高分子株式会社	東京都千代田区神田錦町3丁目20番地
㉑ 代 理 人	弁理士 曾我 道照	外4名

明 細 書

1. 発明の名称

光硬化可能な組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 1分子中に少なくとも1個の不飽和結合を有するポリエステルと、

(2) 1分子中に(メタ)アクリロイル基とアセト酢酸エステル基とを共有するアセトアセチル基含有(メタ)アクリレート、

とを併用することよりなる光硬化可能な組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、コーティング、インキ、接着剤分野に有用な光硬化性(以下UVキュアと略称する)樹脂組成物に関するものである。

(従来の技術および課題)

UVキュアは、短時間で塗膜、インキ等を硬化させることができ、省エネルギー的でもあり、生産性の向上に寄与するところが大きいこと、並びにUVキュアによる塗膜が硬く、美麗な外観を示

すことから、木工塗装、オフセット印刷用インキ、エレクトロニクス関係の各種レジストに有用であり重用されていることはよく知られている。

しかし、未解決の問題も幾つか残されており、これら欠点の解消は、用途の一層の拡大に有用なものとなる。

その主なものは、UVキュアが余りにも速やかであることから、硬化塗膜の応力緩和が行われ難く、結果として基材と塗膜との密着性が著しく損なわれることである。

一官能性モノマーを用いると、この欠点は余り目立たなくなるが、特に二官能性またはこれ以上の多官能性モノマーを希釈用に用いた時に前記欠点が助長される。

残念なことに、既存の一官能性モノマーは、臭気著しい、皮膚刺激性、UVキュアにあっても酸素の影響を受け易い。さらには塗膜硬度の低下がみられる、といった問題点が指摘されており、特に臭気、並びに皮膚刺激性、塗膜物性の低下は、致命的ともいえる欠点となって、一官能性モノマ

一を用いることからくる密着性の改善、希釈能力の大きさ、といった利点を打消しているのが現状である。

本発明は、従来の一官能性モノマーのもつ欠点を改良し、一官能性モノマーでありながら、これを用いた光硬化性樹脂は殆ど臭気がなく、その上光硬化性にも優れ、硬化塗膜の物性も従来の一官能性モノマー使用に比較し、著しく改善されたものである組成物を提供する。

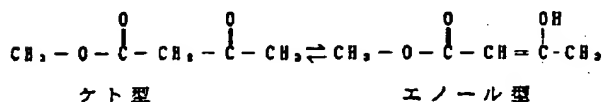
〔課題を解決するための手段〕

即ち本発明は、

(1) 1分子中に少なくとも1個の不飽和結合を有するポリエステルと、

(2) 1 分子中に(メタ)アクリロイル基とアセト酢酸エステル基とを共有するアセトアセチル基含有(メタ)アクリレート、とを併用することよる光硬化可能な組成物、を提供するものである。

アセト酢酸エステル基と(メタ)アクリロイル基
とを共有するアセトアセチル基含有(メタ)アクリ



光硬化に関係することも考えられる。

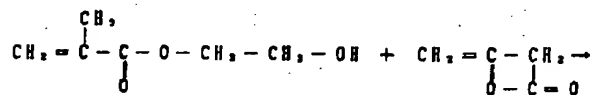
理由は明らかではないが、アセト酢酸エステル基を側鎖に有するポリマーは加熱により溶媒に不溶なものとなる。

本発明の硬化可能な組成物の一成分である、1分子中にアセト酢酸エステル基と(メタ)アクリロイル基とを共有するアセトアセチル基含有(メタ)アクリレートを合成するための原料不飽和アルコールは、例えば次の種類があげられる。

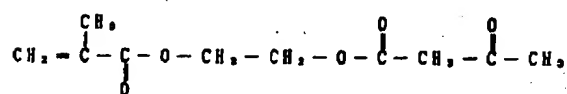
2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシフェニルメタクリレート、(メタ)アクリル酸にエチレンオキシドを2分子以上付加して得られるポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、同様にプロピレンオキシドを付加して得られるポリプロピレングリ

レートは、前述した一官能性モノマーの欠点をほぼ解消しており、良好な光硬化性と、ポリマーまたはオリゴマーへの熱収性を有している。

アセト酢酸エステル基と(メタ)アクリロイル基とを共有するアセトアセチル基含有(メタ)アクリレートは、(メタ)アクリロイル基を有する不飽和アルコールをジケテンでアセチルアセトネート化することにより合成される。



2-ヒドロキシエチルメタクリレート ジケテン



(2-アセトアセトイルエチルメタクリレート)

アセト酢酸エステルの2つのカルボニル間のメチレン結合は活性であり容易に水素引抜き反応を生ずる他、よく知られているようにアセト酢酸エステルは典型的なケト-エノール互変異性を示し、

コールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロ
イル基を有する不飽和アルコールにカプロラク
トンを付加させて得られる末端ヒドロキシル基を有
するモノマー類。

不飽和アルコールのヒドロキシル基は一級の方が容易にアセチルアセトネート化されるが、二級であっても条件を選ぶことによりアセチルアセトネート化が進行する。

本発明の硬化可能な組成物の他の一方の成分である、1分子中に少なくとも1個の不飽和結合を有するポリエステルは、 α - β 不飽和多塩基酸またはその酸無水物、例えば無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等を飽和或は不飽和の多塩基酸（またはその酸無水物）と併用するか或はせずに、多価アルコールとエステル化して得られる不飽和アルキッドである。

飽和成は不飽和の多塩基酸成はその無水物には、
例えば次の種類があげられる。

無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、
テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フ

タル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等。

多価アルコールは主としてグリコールが選ばれ、3価以上の利用は特殊用となる。

それらの種類には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール1,3、ブタンジオール1,4、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2,2ジエチルプロパンジオール1,3、水素化ビスフェノールA、ビスフェノールAエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物等、トリメチロールプロパン等。

不飽和アルキッドとアセトアセチルモノマーの使用割合は、アセトアセチルモノマー5重量(%)以上80重量(%)以下、望ましくは10重量(%)以上70重量(%)以下である。

アセトアセチルモノマーの使用割合が低いと、混合系の粘度が高すぎる傾向があり、使用割合が高すぎると不飽和アルキッド併用の意味が失われ

滴下しながら発熱により昇温させ、反応温度約60℃で3時間、滴下、反応させた。

滴下終了後、0.7 kg/cm²に減圧しながら、60分間、60℃に保ち、反応を完結させた。

生成した2-アセトアセチルエチルメタクリレートは、純度約95%、淡黄褐色液状であった。

実施例 1

不飽和アルキッド(A)の合成

攪拌機、分溜コンデンサー、温度計、ガス導入管を付した1ℓセパラブルフラスコに、プロピレングリコール167g、エチレングリコール138g、イソフタル酸250gを仕込み、窒素ガス気流中180~190℃にエステル化して酸価21.4とした後、アジピン酸73g、フマル酸232gを追加し、さらに190~205℃でエステル化を進行させ最終酸価を38.9とし、ハイドロキノン0.15gを加え、金属製バットに注入、冷却した。

淡黄褐色、やや軟らかい樹脂状の不飽和アルキッド(A)が得られた。

る。

また必要に応じて少なくともいずれかの成分と共重合可能なモノマーを併用することもできる。

本発明によるUVキュア可能な組成物は、必要に応じて、補強材、フィラー、着色剤、離型剤、熱可塑性ポリマーなどを必要に応じて併用できることは勿論である。

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

参考例 1

アセトアセチルモノマー(a):

2-アセトアセチルエチルメタクリレートの合成

オートクレープに、2-ヒドロキシエチルメタクリレート650g(5モル)、ジブチル錫ジラウレート5gおよびパラベンゾキノン0.5gを仕込んだ後、N₂置換を3.0→0.2 kg/cm²で3回行った。

次いで攪拌しながら滴下ロートにジケテン462g(5.5モル)を仕込み、N₂で約5 kg/cm²の圧力を加えてオートクレープに滴下した。

光硬化性樹脂(1)の製造

不飽和アルキッド(A)50部(重量、以下同じ)に参考例で得られた2-アセトアセチルエチルメタクリレート50部、メルク社グロキュア#1173を2部、シリコン消泡剤10ppm、エロジル1部をロール混練して光硬化性樹脂(1)とした。

官能アクリレートに特有の悪臭は無かった。ボンデライト鋼板上に100μ厚になるように塗装後、出力2KWの紫外線照射装置のランプ下10cmを10/分の速度で通過させた。

硬化は一通過で起こった。

得られた塗膜の硬度は2H、ゴバン目密着テストは100/100であった。

実施例 2

不飽和アルキッド(B)の合成

攪拌機、分溜コンデンサー、温度計、ガス導入管を付した1ℓセパラブルフラスコに、ブタンジオール1,3を158g、ブタンジオール1,4を133g、イソフタル酸348gを仕込み、190~200℃に窒素気流中エステル化して酸価

18.5とした後、イタコン酸118gを仕込み、180~190℃でさらにエステル化を進め酸価44.1の段階で、ハイドロキノン0.15gを加え、金属丸缶中に注入、冷却した。

淡黄褐色の半固型シロップ状の不飽和アルキッド(B)が得られた。

アセトアセチルモノマー(b):

カプロラクトン交性アクリル酸エステルのアセチルアセトネートの合成

ダイセル化学工業(株)アラクセルFA-1(2-ヒドロキシエチルアクリレートに、カプロラクトン1モル付加とされる)230gをオートクレーブに仕込み、窒素置換を3回行った後、攪拌しながら滴下ロートから約5kg/cm²の圧力下に、ジケテン170gを滴下する。

反応に伴い昇温するので、55~60℃に保つよう必要に応じて冷却する。

2時間反応した後さらに30分熟成し、最終的には10 Torrの減圧下で未反応物を除去した。

ガスクロマトグラフ分析で、ほぼ原料アラクセ

を塗装後、厚さ50μmのポリエチレン-テレフタレートフィルムを密着、余分な樹脂を除き、塗膜厚約30μmとし同様に光硬化させた。

180℃引剥しによる接着強さは4kg/in以上でフィルム破断であった。

実施例 3

不飽和アルキッド(C)の合成

攪拌機、分溜コンデンサー、温度計、ガス導入管を付した1ℓセパラブルフラスコに、ビスフェノールAエチレンオキシド付加物(エチレンオキシド1モルずつ付加体)をg、無水マレイン酸gを仕込み210~215℃、窒素ガス気流中でエステル化して酸価38.6とした後、ハイドロキノンを加え金属製バットに注入、冷却した。

黄褐色、融点約80℃の不飽和アルキッド(C)が得られた。

硬化性インキ(Ⅲ)

次の配合で光硬化性インキを製造した。

不飽和アルキッド(C) 40重量部
2-アセトアセチルエチルメタクリレート

ルFA-1と類似の分布が認められ、赤外分析で遊離ヒドロキシル基の存在は認められなかった。黄褐色油状のアラクセルFA-1のアセチルアセトネートが得られた。

これをアセトアセチルモノマー(b)とした。

光硬化性樹脂(Ⅱ)の製造

不飽和アルキッド(B) 50重量部
アセトアセチルモノマー(b) 50重量部
フェノキシエチルアクリレート 30重量部
飽和ポリエステル 10重量部
(東レ(株)製、ケミットR-188)

グロキュア#1173 3重量部

飽和ポリエステルはフェノキシエチルアクリレート溶液として加える。

厚さ125μmのポリチレンテレフタレートフィルム上に、光硬化性樹脂(Ⅱ)を30μm厚に塗布し、実施例1と同様の条件で光硬化させた。

硬化塗膜の硬度はP、ゴバン目密着テストは100/100であった。

別に、ボンデライト鋼板上に光硬化性樹脂(Ⅱ)

60重量部

ポリビニルブチラール
(積水化学(株)エスレックBMS) 12重量部

タルク 50重量部

フタロシアニングリーン 2重量部

カップリング剤
(UCC、A-174) 5重量部

アクリル酸 3重量部

エロジル 5重量部

イルガキュア#851
(チバ(株)) 8重量部

電解銅箔上に厚さ約30μmにスクリーン印刷し、出力2KWの紫外線ランプ下10cmを50cm/分の速度で通過させた。硬化は一通過で起こった。

得られた塗膜の硬度は3H、ゴバン目密着テスト100/100、260℃ハンダ浴上に30秒放置したが、よくれ、剥離等の塗膜の異常は認められなかった。

(発明の効果)

本発明は、上記のような構成の組成物としたので、硬化速度が速く、硬度も高かつ内部歪みも

少ない硬化樹脂を得ることができる。

特許出願人 昭和高分子株式会社

代理人 弁護士 曾 我 道 照

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-079617

(43)Date of publication of application : 04.04.1991

(51)Int.Cl.

C08F299/04

C08F 2/48

(21)Application number : 01-214172

(71)Applicant : SHOWA HIGHPOLYMER CO LTD

(22)Date of filing : 22.08.1989

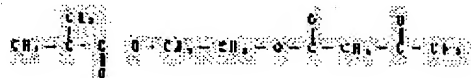
(72)Inventor : TAKIYAMA EIICHIRO
HASEGAWA ATSUSHI

(54) OPTICALLY CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition useful for coating compound, ink and adhesive, having high curing rate, high hardness and slight inner strain, containing an unsaturated bond-containing polyester, specific acetoacetyl group-containing (meth)acrylate.

CONSTITUTION: The objective composition containing (A) a polyester containing at least one unsaturated bond in one molecule and (B) an acetoacetyl group-containing (meth)acrylate (e.g. 2-acetoacetoylethyl methacrylate shown by the formula) containing (meth)acryloyl group and acetoacetic ester group.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office